

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 12 月 31 日 (31.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/000931 A1

(51) 国際特許分類: C08L 9/06, 65/00, 57/00, B60C 1/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007800

(22) 国際出願日: 2003 年 6 月 19 日 (19.06.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-178234 2002 年 6 月 19 日 (19.06.2002) JP
特願 2002-340383
2002 年 11 月 25 日 (25.11.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION)
[JP/JP]; 〒104-8340 東京都中央区京橋一丁目 10 番
1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中川 隆二 (NAK-
AGAWA, Ryuji) [JP/JP]; 〒187-8531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内
Tokyo (JP). 音山 哲一 (OTOYAMA, Norikazu) [JP/JP];
〒187-8531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社
ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 野原 大輔
(NOHARA, Daisuke) [JP/JP]; 〒187-8531 東京都小平
市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術セン
ター内 Tokyo (JP).(74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京
都港区虎ノ門 3 丁目 2 番 2 号 ブリヂストン虎ノ
門ビル 6 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).添付公開書類:
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

WO 2004/000931 A1

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR TIRE AND TIRE MADE THEREFROM

(54) 発明の名称: タイヤ用ゴム組成物及びこれを用いたタイヤ

(57) Abstract: A rubber composition for tires which is obtained by compounding (A) 100 parts by weight of a styrene/butadiene copolymer (a) having a weight-average molecular weight of 4.0×10^5 to 3.0×10^6 in terms of polystyrene as measured by gel permeation chromatography, a combined styrene content St(a) of 10 to 50 wt.%, and a vinyl bond content in the butadiene moieties of 20 to 70%, (B) 10 to 200 parts by weight of a hydrogenated styrene/butadiene copolymer (b) having a weight-average molecular weight of 5.0×10^3 to 2.0×10^5 in terms of polystyrene as measured by gel permeation chromatography and having a combined styrene content St(b) which is 25 to 70 wt.% and satisfies the following relationship (I), at least 60% of the double bonds in the butadiene moieties having been hydrogenated, and (C) at least one member selected among resins imparting tackiness to rubber compositions and among liquid polymers having a weight-average molecular weight of 1,000 to 50,000. $St(b) \geq St(a) + 10(I)$

[続葉有]



(57) 要約:

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、(A)ゲル浸透クロマトグラフィーにより得られた、ポリスチレン換算の重量平均分子量が $4.0 \times 10^5 \sim 3.0 \times 10^6$ であり、結合スチレン量 $St(a)$ が10～50重量%、ブタジエン部のビニル結合量が20～70%であるスチレン-ブタジエン共重合(a)100重量部、(B)ゲル浸透クロマトグラフィーにより得られた、ポリスチレン換算の重量平均分子量が $5.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^5$ であり、結合スチレン量 $St(b)$ が25～70重量%であるとともに、下記式(I)を満たす関係にあり、かつブタジエン部の二重結合のうち60%以上が水素添加された水添スチレン-ブタジエン共重合体(b)10～200重量部、および(C)ゴム組成物への粘着付与性を有する樹脂及び重量平均分子量が1,000～50,000の液状ポリマーから選ばれる少なくとも1種とを配合してなるものである。 $St(b) \geq St(a) + 10 \cdots (I)$

明 細 書

タイヤ用ゴム組成物及びこれを用いたタイヤ

技術分野

本発明は、タイヤ用ゴム組成物及びこれを用いたタイヤに関し、さらに詳しくは、タイヤに用いた際にトレッド表面温度が低い時にも良好なグリップ性能を発揮し得るゴム組成物及びこれを用いたタイヤに関する。

背景技術

高速での走行を要求されるタイヤのトレッドゴムには、高いグリップ性が要求される。従来、高いグリップ性を得るためには、スチレン成分含有率の高いスチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）を使用する方法、軟化剤及びカーボンブラックを高充填した配合系とする方法、粒子の小さなカーボンブラックを使用する方法、等の方法を取っていた。

しかしながら、一般的に、スチレン成分含有率の高いSBRはガラス転移温度が高いので、走行時のタイヤ温度の近辺でゴム組成物の物性の温度依存性が大きくなり、温度変化に対する性能変化が大きくなるという問題点があった。

また、カーボンブラックや軟化剤の配合量を増加したり、粒径の小さいカーボンブラックを使用すると、カーボンブラックの分散に悪影響を及ぼし、耐摩耗性が低下するという問題がある。

さらに、高軟化点樹脂とプロセスオイルの等量置換配合においても置換量があまり多量になると、高軟化点樹脂の影響で、同様に温度依存性が大きくなり不都合である。

以上の結果を踏まえて、スチレン成分含有率の高いSBRをゴム成分として用いた系において、C₉芳香族系樹脂を主成分とする石油樹脂及び軟化点が40℃未満のクマロンインデン樹脂の混合物を配合する方法（例えば、特開平5-214170号公報）、粒子径の小さいカーボンブラックとアルキルフェノール系の樹脂を併用する方法（例えば、特開平6-200078号公報）、ジエン系のゴム成分に対し、ナフサの熱分解によって得られるC₉留分とスチレンまたはビニルトルエンの共重合樹脂を配合する方法（例えば、特開平9-328577号公報）等の方法が試みられたが、その効果は未だ不十分であった。

発明の開示

本発明の目的は、温度依存性を小さくし、かつ高グリップ性を兼ね備えると共に、工場作業性に優れた、トレッド用に適するタイヤ用ゴム組成物及びこれを用いたタイヤを提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、

(1) (A) ゲル浸透クロマトグラフィーにより得られた、ポリスチレン換算の重量平均分子量が $4.0 \times 10^5 \sim 3.0 \times 10^6$ であり、結合スチレン量 $S_t(a)$ が 10～50 質量%、ブタジエン部のビニル結合量が 20～70% であるスチレン-ブタジエン共重合体 (a) 100 質量部、(B) ゲル浸透クロマトグラフィーにより得られた、ポリスチレン換算の重量平均分子量が $5.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^5$ であり、結合スチレン量 $S_t(b)$ が 25～70 質量% であるとともに、下記式 (I) を満たす関係にあり、かつブタジエン部の二重結合のうち 60% 以上が水素添加された水添スチレン-ブタジエン共重合体 (b) 10～200 質量部、および (C) ゴム組成物への粘着付与性を有する樹脂及

び重量平均分子量が 1, 0 0 0 ~ 5 0, 0 0 0 の液状ポリマーから選ばれる少なくとも 1 種とを配合してなることを特徴とするタイヤ用ゴム組成物、

$$S t (b) \geq S t (a) + 10 \quad \dots (I)$$

(2) (B) 成分の結合スチレン量 $S t (b)$ が 3 0 ~ 6 0 質量%である上記 (1) のタイヤ用ゴム組成物、

(3) (B) 成分のブタジエン部の二重結合のうち 8 0 % 以上が水素添加されている上記 (1) 、 (2) のタイヤ用ゴム組成物、

(4) (B) 成分の配合量が (A) 成分 1 0 0 質量部に対して、2 0 ~ 1 0 0 質量部である上記 (1) ~ (3) のタイヤ用ゴム組成物、

(5) 前記式 (I) が下記式である上記 (1) ~ (4) のタイヤ用ゴム組成物、

$$S t (b) \geq S t (a) + 15 \quad \dots (I)$$

(6) 前記 (C) 成分が合成樹脂及び／又は天然樹脂である上記 (1) ~ (5) のタイヤ用ゴム組成物、

(7) 前記合成樹脂が石油系樹脂、フェノール系樹脂、石炭系樹脂及びキシレン系樹脂からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である上記 (6) のタイヤ用ゴム組成物、

(8) 前記石油系樹脂が、不飽和脂環式化合物、水酸基を有する化合物、不飽和カルボン酸化合物のいずれかで変性した石油樹脂である上記 (7) のタイヤ用ゴム組成物、

(9) 前記石油系樹脂が、不飽和脂環式化合物で変性した C_9 系石油樹脂である上記 (8) のタイヤ用ゴム組成物、

(10) 前記不飽和脂環式化合物が、ジシクロペンタジエンである上記 (9) のタイヤ用ゴム組成物、

- (11) 前記石油系樹脂が、水酸基を有する化合物で変性した C₉ 系石油樹脂である上記 (8) のタイヤ用ゴム組成物、
- (12) 前記水酸基を有する化合物が、フェノール系化合物である上記 (11) のタイヤ用ゴム組成物、
- (13) 前記石油樹脂が、不飽和カルボン酸化合物で変性した C₉ 系石油樹脂である上記 (8) のタイヤ用ゴム組成物、
- (14) 前記不飽和カルボン酸化合物が、マレイン酸である上記 (13) のタイヤ用ゴム組成物、
- (15) 前記天然樹脂がテルペン系樹脂である上記 (6) のタイヤ用ゴム組成物、
- (16) 前記テルペン系樹脂がテルペンフェノール樹脂である上記 (15) のタイヤ用ゴム組成物、
- (17) 前記合成樹脂及び／又は天然樹脂の軟化点が 200℃ 以下である上記 (6) ~ (16) のタイヤ用ゴム組成物、
- (18) ゴム成分 100 質量部に対し、前記 (C) 成分を 10 ~ 150 質量部配合した上記 (1) ~ (17) のタイヤ用ゴム組成物、
- (19) さらに充填剤を配合した上記 (1) ~ (18) のタイヤ用ゴム組成物、
- (20) 前記充填剤が、カーボンブラック、シリカ及び下記式 (II) で表される無機化合物から選ばれる少なくとも 1 種である上記 (19) のタイヤ用ゴム組成物、及び
- $$mM_1 \cdot xSiO_y \cdot zH_2O \cdots (II)$$
- (式 (II) 中、M₁ は、Al、Mg、Ti、Ca、Zr から選ばれる少なくとも一つの金属、金属酸化物又は金属水酸化物、及びそれらの水和物、又はこれらの金属の炭酸塩であり、m、x、

y 及び z は、それぞれ 1 ～ 5 の整数、0 ～ 10 の整数、2 ～ 5 の整数、及び 0 ～ 10 の整数である。)

(21) 上記(1)～(20)のタイヤ用ゴム組成物を用いたことを特徴とするタイヤ、
が上記目的を達成することを見出し、本発明を完成したものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のゴム組成物は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC : gel permeation chromatography) により得られたポリスチレン換算の重量平均分子量が $4.0 \times 10^5 \sim 3.0 \times 10^6$ であり、結合スチレン量 $S_t(a)$ が 10 ～ 50 質量%、ブタジエン部のビニル結合量が 20 ～ 70 % であるスチレン-ブタジエン共重合体 (a) を必須の構成要件とする。

共重合体 (a) の平均分子量が 4.0×10^5 未満の場合には、ゴム組成物の破壊特性が低下し、 3.0×10^6 を超えると重合溶液の粘度が高くなりすぎ生産性が低くなる。また共重合体 (a) の結合スチレン量が 10 質量% 未満では破壊特性が低下し、50 質量% を超えると耐摩耗性が低下する。さらにブタジエン部のビニル結合量が 20 % 未満ではグリップ性能が低下し、70 % を越えると耐摩耗特性が低下する。尚、同様の観点からブタジエン部のビニル結合量は 30 ～ 60 % の範囲が好ましい。

次に、本発明のゴム組成物は、GPC により得られたポリスチレン換算の重量平均分子量が $5.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^5$ であり、結合スチレン量 $S_t(b)$ が 25 ～ 70 質量%、ブタジエン部の二重結合のうち 60 % 以上が水素添加された水添スチレン-ブタジエン共重合体 (b) を必須の構成要件とする。

共重合体 (b) の重量平均分子量が上記範囲から逸脱すると、ドライグリップ性が低下する。また、結合スチレン量が 25 質量%未満の場合も、ドライグリップ性が低下し、70 質量%を超えると樹脂状になるために組成物が固くなり、やはりドライグリップ性が低下する。さらにブタジエン部の二重結合のうち 60%以上が水素添加されていない場合には、共重合体 (a) との共架橋が起こり、十分なグリップ性が得られない。この観点からブタジエン部の二重結合の 80%以上が水素添加されていることがさらに好ましい。

尚、共重合体 (b) はゴムの軟化剤としての効果もあり、通常ゴムの軟化剤として使用するアロマティックオイルを使用することなく、ゴム組成物の混練等を可能とする。また、該共重合体 (b) はゴム配合時 (マスターバッチの製造時を含む) に添加してもよいし、また伸展油と同様にゴムの製造時に添加してもよい。

本発明のゴム組成物は、(A) 成分 100 質量部に対して (B) 成分が 10 ~ 200 質量部の割合で配合されることが必要であるが、これは 10 質量部未満では強度とドライグリップ性の改良が不十分であり、200 質量部を超えるとムーニー粘度が低くなって生産性が悪くなるからである。この観点から (B) 成分の配合割合は (A) 成分 100 質量部に対して、20 ~ 100 質量部の範囲がより好ましい。

また、本発明のゴム組成物は、共重合体 (a) の結合スチレン量 $S_t(a)$ と共重合体 (b) の結合スチレン量 $S_t(b)$ が、以下の式 (I) を満たす関係にあることが必須である。

$$S_t(b) \geq S_t(a) + 10 \quad \dots \quad (I)$$

[式中、 $S_t(a)$ は共重合体 (a) の結合スチレン量 (質

量%)を、 $S_t(b)$ は共重合体(b)の結合スチレン量(質量%)を表わす。]

式(I)は共重合体(a)と共重合体(b)との相溶性の指針となるもので、共重合体(b)と共重合体(a)の結合スチレン量の差が10%未満の場合には十分な相溶性が得られない。その結果、(B)成分のゴム表面へのブリードが起こり、タイヤのトレッドゴムを構成した場合に、他の部材との十分な接着が得られず、また破壊強度も低下する。式(I)の条件を満たす場合には、優れたグリップ性と強度を有するゴム組成物が得られるが、さらに共重合体(b)と共重合体(a)の結合スチレン量の差が15%以上であることが好ましい。

共重合体(a)は例えば、ブタジエンとスチレンとを炭化水素溶媒中でエーテル又は第三級アミンの存在下、リチウム系重合開始剤を用いてアニオン重合によって共重合することができる。炭化水素溶媒としては、特に限定されないが、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素等を用いることができる。

また、リチウム系触媒としては特に制限はなく、有機リチウム化合物、リチウムアミド、リチウムアミドスズなどから適宜選択できるが、有機リチウム化合物が好ましく、エチルリチウム、プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム等のアルキルリチウム、フェニルリチウム等のアリールリチウム、ビニルリチウム等のアルケニルリチウム、テトラメチレンジリチウム、ペンタメチレンジリチウム等のアルキレンジリチウム等が挙げられる。

この中でも、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム及びテトラメチレンジリチウムが好ましく、特に *n*-ブチルリチウムが好ましい。

一方、水添スチレン-ブタジエン共重合体 (b) は、共重合体 (a) と同様の方法のいずれかにより合成したポリマーを常法で水添することにより得ることができる。水素化触媒としては、例えば、アルミナ、シリカーアルミナ、活性炭等に担持した白金、パラジウム触媒、けいそう土、アルミナ等に担持したニッケル触媒、コバルト系触媒、ラネーニッケル触媒等が挙げられ、また、反応条件としては通常 1 ~ 100 気圧程度の加圧水素下で行われる。

本発明のゴム組成物は共重合体 (a) 及び共重合体 (b) に、(C) 成分としてゴム組成物への粘着付与性を有する樹脂及び分子量が 1,000 ~ 50,000 の液状ポリマーから選ばれる少なくとも 1 種を配合することを必須とする。

ゴム組成物への粘着付与性を有する樹脂とは、一般には分子量が数百から数千の熱可塑性樹脂で、天然ゴムや合成ゴムに配合することによって粘着性を付与する樹脂をいい、種々の合成樹脂及び天然樹脂を使用することができる。

具体的には、石油系樹脂、フェノール系樹脂、石炭系樹脂、キシレン系樹脂などの合成樹脂、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂などの天然樹脂が使用できる。

前記石油系樹脂は、例えば石油化学工業のナフサの熱分解により、エチレン、プロピレンなどの石油化学基礎原料とともに副生するオレフィンやジオレフィン等の不飽和炭化水素を含む分解油留分を混合物のままフリーデルクラフツ型触媒により重合して得

られる。

該石油系樹脂としては、ナフサの熱分解によって得られるC₉留分を（共）重合して得られる脂肪族系石油樹脂、ナフサの熱分解によって得られるC₉留分を（共）重合して得られる芳香族系石油樹脂、前記C₉留分とC₉留分を共重合して得られる共重合系石油樹脂、水素添加系、ジシクロペンタジエン系等の脂環式化合物系石油樹脂、スチレン、置換スチレン、スチレンと他のモノマーとの共重合体等のスチレン系樹脂等の石油系樹脂が挙げられる。

ナフサの熱分解によって得られるC₉留分には、通常1-ペンテン、2-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、3-メチル-1-ブテン等のオレフィン系炭化水素、2-メチル-1, 3-ブタジエン、1, 2-ペンタジエン、1, 3-ペンタジエン、3-メチル-1, 2-ブタジエンなどのジオレフィン系炭化水素等が含まれる。

また、C₉留分を（共）重合して得られる芳香族系石油樹脂とは、ビニルトルエン、インデンを主要なモノマーとする炭素数9の芳香族を重合した樹脂であり、ナフサの熱分解によって得られるC₉留分の具体例としては、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 γ -メチルスチレン等のスチレン同族体やインデン、クマロン等のインデン同族体等が挙げられる。商品名としては、三井石油化学製ペトロジン、ミクニ化学製ペトライト、日本石油化学製ネオポリマー、東洋曹達製ペトコール等がある。

さらに、前記C₉留分からなる石油樹脂を変性した変性石油樹脂が、グリップ性及び工場作業性の両立を可能にする樹脂として、本発明では、好適に使用される。変性石油樹脂としては、不飽和

脂環式化合物で変性したC₉系石油樹脂、水酸基を有する化合物で変性したC₉系石油樹脂、不飽和カルボン酸化合物で変性したC₉系石油樹脂等が挙げられる。

好ましい不飽和脂環式化合物としては、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエンなどを、また、アルキルシクロペンタジエンのディールスアルダー反応生成物としては、ジシクロペンタジエン、シクロペンタジエン/メチルシクロペンタジエン共二量化物、トリシクロペンタジエン等が挙げられる。

本発明に用いられる不飽和脂環式化合物としては、ジシクロペンタジエンが特に好ましい。ジシクロペンタジエン変性C₉系石油樹脂は、ジシクロペンタジエンおよびC₉留分両者の存在下、熱重合等で得ることができる。

例えば、ジシクロペンタジエン変性C₉系石油樹脂としては、新日本石油化学製、ネオポリマー130Sが挙げられる。

また、水酸基を有する化合物としては、アルコール化合物やフェノール化合物が挙げられる。アルコール化合物の具体例としては、例えば、アリルアルコール、2-ブテン-1,4ジオール等の二重結合を有するアルコール化合物が挙げられる。

フェノール化合物としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-tert-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール、p-ノニルフェノール等のアルキルフェノール類を使用できる。これらの水酸基含有化合物は、単独で用いてもよく、二種以上を併用して使用してもよい。

また、水酸基含有C₉系石油樹脂は、石油留分とともに（メタ）アクリル酸アルキルエステル等を熱重合して石油樹脂中にエステル基を導入した後、該エステル基を還元する方法、石油樹脂

中に二重結合を残存又は導入した後、当該二重結合を水和する方法、等によっても製造できる。

本発明では、水酸基含有C₉系石油樹脂として、前記のように各種の方法により得られるものを使用できるが、性能面、製造面から見て、フェノール変性石油樹脂等を使用するのが好ましい。該フェノール変性石油樹脂は、C₉留分をフェノールの存在下でカチオン重合して得られ、変性が容易であり、低価格である。

例えば、フェノール変性C₉系石油樹脂としては、新日本石油化学製、ネオポリマーE-130が挙げられる。

さらに、本発明で使用される不飽和カルボン酸化合物で変性したC₉系石油樹脂は、C₉系石油樹脂をエチレン性不飽和カルボン酸で変性することができる。かかるエチレン性不飽和カルボン酸の代表的なものとして、(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラヒドロ(無水)フタル酸、(メタ)アクリル酸またはシトラコン酸などが挙げられる。不飽和カルボン酸変性C₉系石油樹脂は、C₉系石油樹脂及びエチレン系不飽和カルボン酸を熱重合することで得ることができる。

本発明においては、マレイン酸変性C₉系石油樹脂が好ましい。

例えば、不飽和カルボン酸変性C₉系石油樹脂としては、新日本石油化学製、ネオポリマー160が挙げられる。

また、本発明では、ナフサの熱分解によって得られるC₉留分とC₉留分の共重合樹脂を好適に使用することができる。ここでC₉留分としては、特に制限はないが、ナフサの熱分解によって得られたC₉留分であることが好ましい。具体的には、SCHILL & SEILACHER社製Struktolシリーズの、TS30、TS30-DL、TS35、TS35-DL等が挙げられる。

前記フェノール系樹脂としては、アルキルフェノールホルムアルデヒド系樹脂及びそのロジン変性体、アルキルフェノールアセチレン系樹脂、変性アルキルフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂等が挙げられ、具体的にはノボラック型アルキルフェノール樹脂である商品名、ヒタノール 1502（日立化成工業社製）、p-tert-ブチルフェノールアセチレン樹脂である商品名、コレシン（BASF社製）等が挙げられる。

また石炭系樹脂としては、クマロンインデン樹脂等が挙げられ、キシレン系樹脂としては、キシレンホルムアルデヒド樹脂等が挙げられる。その他ポリブテンも粘着付与性を有する樹脂として使用することができる。

これらの合成樹脂の中で、配合されたゴム組成物の耐摩耗性とグリップ特性の観点から、C₉留分とC₉留分の共重合樹脂、C₉留分を（共）重合して得られる芳香族系石油樹脂、フェノール系樹脂及びクマロンインデン樹脂が好ましい。

好ましい天然樹脂としてはロジン系樹脂及びテルペン系樹脂が挙げられる。ロジン系樹脂としては、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジン、水素添加ロジン、不均化ロジン、重合ロジン、変性ロジンのグリセリン、ペンタエリスリトールエステル等が挙げられ、テルペン系樹脂としては、 α -ピネン系、 β -ピネン系、ジペンテン系等のテルペン樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、水素添加テルペン樹脂等が挙げられる。これらの天然樹脂の中でも、配合されたゴム組成物の耐摩耗性とグリップ特性の観点から、重合ロジン、テルペンフェノール樹脂、水素添加テルペン樹脂が好ましく、特に好ましくはテルペンフェノール樹脂である。

例えば、テルペンフェノール樹脂としては、ヤスハラケミカル社製の商品名、YSポリスターT115、T145、S145、G150及びN125などのYSポリスターシリーズが挙げられる。

また、前記テルペンフェノール樹脂の中でも、グリップ性能と工場作業性のバランスを考慮すれば、該樹脂のOH価は20～210が好ましく、特に50～130が好ましい。

(C) 成分の樹脂は軟化点が200℃(測定法:ASTM E28-58-T)以下であることが好ましく、さらには80～150℃の範囲であることが好ましい。軟化点が200℃を超えると、ヒステリシスロス特性の温度依存性が高くなりすぎる場合があり、また加工性を悪化させる場合がある。また、80℃未満ではグリップ性能が劣る場合がある。これらの観点から軟化点は90～120℃の範囲がより好ましい。

次に、前記(C)成分としては重量平均分子量が1,000～50,000の液状ポリマーを用いることができる。液状ポリマーとは、室温で流動性を有するポリマーをいい、重量平均分子量が上記範囲内であれば、その構造は特に限定されず、例えばクロプレンゴム(CR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、イソプレンゴム(IR)、スチレン-イソプレンゴム(SIR)、ポリイソブチレンなどが挙げられる。

これらのうち比較的低分子量のスチレンとブタジエンの共重合体が好ましく、例えばポリスチレン換算の重量平均分子量が5,000～10,000程度のスチレン-ブタジエン共重合体等を好適に使用し得る。

具体的な商品としては、例えば、分子末端に水酸基を有するポ

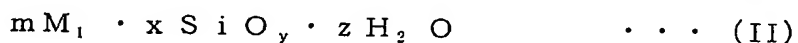
リブタジエンである、商標 R-15HT、R-45HT（出光石油化学（株）製）、分子末端に水酸基を有するポリブタジエンである、商標 G-1000、G-2000、G-3000、分子末端にカルボキシル基を有するポリブタジエンである、商標 C-1000、単純ポリブタジエンである、商標 B-1000、B-2000、B-3000、水素添加型で末端に水酸基を有するポリブタジエンである、商標 GI-1000、GI-2000、GI-3000、水素添加型で末端にカルボキシル基を有する、商標 CI-1000、水素添加型ポリブタジエンである、商標 BI-1000、BI-2000、BI-3000、（日本曹達（株）製）や、ポリイソブレンである、商標 LIR-30、LIR-50、ポリブタジエンである、商標 LIR-300、スチレンーイソブレン共重合体である、商標 LIR-310、ブタジエンーイソブレン共重合体である、商標 LIR-390、水素添加イソブレンである、商標 LIR-200、LIR-290、無水マレイン酸変性ポリブタジエンである、商標 LIR-403、マレイン酸変性ポリブタジエンである、商標 LIR-410、（（株）クラレ製）、マレイン酸変性ブタジエンである商標 RICON130MA8、130MA13、130MA20、131MA5、131MA10、131MA17、131MA20、156MA17、184MA6、ポリブタジエンである商標 RICON130、131、134、142、150、152、153、154、156、157、スチレンーブタジエン共重合体である商標 RICON100、181、184（サートマー社製）等が挙げられる。

また、本発明の（C）成分に好適な液状ポリマーとして種々のものを合成し得るが、例えば分子中の結合スチレン量が26質

量%、ブタジエン部分のビニル結合量が53%、重量平均分子量が9,300のスチレン-ブタジエンゴム(SBR)等が好適である。該SBRは、溶媒としてのシクロヘキサン700mlにスチレン5g、ブタジエン15gを加え、重合開始剤としてノルマルブチルリチウムを3.2mmol、ランダムマイザーとして例えば2,2-ビス(2-テトラヒドロフル)プロパン1mmol、重合停止剤としてイソプロパノール、老化防止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)を使用することで合成できる。

また、該(C)成分の樹脂又は液状ポリマーは、共重合体(a)及び(b)を含むゴム成分100質量部に対し、10質量部~150質量部配合することが好ましい。10質量部以上で、(C)成分の添加効果が十分に発現され、また100質量部以下であれば、加工性を悪化させたり、耐摩耗性に悪影響を与えることがない。さらに20~80質量部が特に好ましい。

本発明のゴム組成物は、充填材を含有することが好ましく、充填材としては、一般的なゴム組成物に用いることができる充填材であれば、いずれも用いることができる。具体的には、カーボンブラック、及び無機充填剤を挙げることができ、無機充填剤としては、シリカ、及び下記一般式(II)で表されるものが好ましい。



[式(II)中、 M_1 は、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム及びジルコニウムからなる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物又はこれらの金属の炭酸塩から選ばれる少なくとも一種であり、 m 、 x 、 y 及び z は、それぞれ1~5の整数、0~10の整数、2~5の整

数、及び0～10の整数である]

さらに、カリウム、ナトリウム、鉄、マグネシウムなどの金属や、フッ素などの元素、及び NH_4^- などの基を含有していてもよい。

具体的には、アルミナー水和物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、ギブサイト、パイヤライト等の水酸化アルミニウム [$\text{Al}(\text{OH})_3$]、炭酸アルミニウム [$\text{Al}_2(\text{CO}_3)_2$]、水酸化マグネシウム [$\text{Mg}(\text{OH})_2$]、酸化マグネシウム (MgO)、炭酸マグネシウム (MgCO_3)、タルク ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、アタパルジャイト ($5\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、チタン白 (TiO_2)、チタン黒 (TiO_{2n-1})、酸化カルシウム (CaO)、水酸化カルシウム [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]、酸化アルミニウムマグネシウム ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、クレー ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、カオリン ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、パイロフィライト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、ベントナイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、ケイ酸アルミニウム (Al_2SiO_5 、 $\text{Al}_4 \cdot 3\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等)、ケイ酸マグネシウム (Mg_2SiO_4 、 MgSiO_3 等)、ケイ酸カルシウム ($\text{Ca}_2 \cdot \text{SiO}_4$ 等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム (CaMgSiO_4)、炭酸カルシウム (CaCO_3)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、水酸化ジルコニウム [$\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$]、炭酸ジルコニウム [$\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$]、各種ゼオライト、長石、マイカ、モンモリロナイト等が例示でき、 M_1 がアルミニウムであることが好ましい。

上記各種充填材の中で、本発明に用いる充填材としてはカーボ

ンブラック、シリカ、アルミナ類、クレー類からなる群から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

カーボンブラックとしては特に制限はなく、例えばSRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAF等が用いられ、ヨウ素吸着量（IA）が60mg/g以上、かつジブチルフタレート吸油量（DBP）が80ml/100g以上のカーボンブラックが好ましい。カーボンブラックを用いることにより、グリップ性能及び耐破壊特性の改良効果は大きくなるが、さらに耐摩耗性に優れるHAF、ISAF、SAFが特に好ましい。

また、これらの中でも特にCTAB吸着法による外部表面積が130～200m²/gの範囲にあるものが好ましい。

シリカとしても特に制限はなく、例えば湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等が挙げられ、これらの中でも耐破壊特性の改良効果、ウェットグリップ性及び低転がり抵抗性の両立効果が最も顕著である湿式シリカが好ましい。

また該シリカは、窒素吸着法による比表面積が80～300m²/g、さらには100～220m²/gの範囲にあることが好ましい。比表面積が80m²/g以上で十分な補強性を発揮し、300m²/g以下である場合には作業性が低下することがないからである。尚、通常はゴムの白色補強充填剤として用いられる微粉の無水ケイ酸や含水ケイ酸が用いられる。具体的には、比表面積が約200m²/gの「Nipsil」（日本シリカ工業（株）製）、比表面積が117m²/gである「Zeosil 1115MP」（ローディア社製）等の市販品を使用し得る。

前記アルミナ類とは、上記式（II）で表されるもののうち、下

記一般式で表わされるものである。

$Al_2O_3 \cdot nH_2O$ （ただし、式中、 n は 0 から 3 である。）

この無機充填材としては、その粒径が $10\mu m$ 以下が好ましく、 $3\mu m$ 以下であることがさらに好ましい。該無機充填材の粒径を $10\mu m$ 以下とすることにより、加硫ゴム組成物の耐破壊特性、耐摩耗性を良好に維持することができる。

本発明においては、この無機充填材は、一種用いてもよく二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、充填材は、ゴム成分 100 質量部に対して 10 ～ 250 質量部で配合され、補強性とそれによる諸物性の改良効果の観点から 20 質量部 ～ 150 質量部が好ましい。10 質量部未満では耐破壊特性等の向上効果が十分でなく、250 質量部を超えるとゴム組成物の加工性が劣る傾向がある。

本発明のゴム組成物は、所望により天然ゴム及び／又は他の合成ゴムをブレンドすることができ、また通常のゴム工業で用いられるオイル類、老化防止剤、加硫剤、加硫助剤、加硫促進剤、スコッチ防止剤など各種のゴム用薬品を適宜配合することができる。

また、本発明のゴム組成物は、特に高速走行重視型タイヤ用として好適である。

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、この例によってなんら限定されるものではない。

尚、ゴム組成物の評価は以下の方法により行なった。

(1) 重量平均分子量

ウォーターズ社製単分散スチレン重合体を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、(GPC) による単分散スチレン重合体のピークの分子量と GPC のカウント数との関係を予め求めて検量線を作成し、

これを用いて、重合体のポリスチレン換算での分子量を求めた。

(2) ミクロ構造

重合体のブタジエン部分のミクロ構造は、赤外法によって求め、重合体のスチレン単位含有量は $^1\text{H-NMR}$ （プロトンNMR）スペクトルの積分比により算出した。

(3) 工場作業性

樹脂配合ゴムの、混練り時における金属ミキサー及び金属ロールとの密着性を下記ランク付けして評価した。

○（良好）、○～△（やや良好）、△（普通）、△～×（やや悪い）、×（悪い）

(4) ヒステリシスロス特性

各実施例に基づいて配合されたゴム組成物を加硫して得られた加硫物につき、レオメトリックス社製粘弾性測定試験機を用いて、動的歪1%の条件下で、50℃における $\tan \delta$ を測定した。尚、コントロールの値を100として指数表示した。

(5) グリップ特性

タイヤのグリップ性は、サーキットを実走行することで評価した。グリップ性能は、10周目から20周目までの周回タイムの平均値の逆数を、コントロールの値を100として指数表示した。いずれも数値が大きいほどグリップ性能が高いことを示す。尚、路面が乾燥状態のドライグリップ特性及び路面がウェットな状態のウェットグリップ特性で評価した。

実施例 1

(A) GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量 1.0×10^6 、結合スチレン量30質量%、ブタジエン部のビニル結含量50%であるスチレンブタジエン共重合体 (a) 100質量

部、(B) GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量 1.0×10^4 、結合スチレン量40質量%、ブタジエン部の二重結合が90%水添された液状の水添リキッドスチレン-ブタジエン共重合体(b) 40質量部、(C) C₆留分とC₉留分を共重合して得られる共重合系石油樹脂(Schill & Seilacher社製「ストラクトールTS30」) 40質量部、カーボンブラックA(CTAB吸着法による外部表面積: $148 \text{ m}^2/\text{g}$ 、24M4DBP吸油量: $102 \text{ ml}/100 \text{ g}$) 80質量部、ステアリン酸2質量部、亜鉛華3質量部、老化防止剤(N-1, 3ジメチルーブチルーN'-フェニルー-p-フェニレンジアミン) 1質量部、2種類の加硫促進剤(1, 3-ジフェニルグアニジン及びジベンゾチアジルジサルファイド)をそれぞれ0.4質量部、1質量部及び硫黄1.5質量部を混合し、ゴム組成物を調製し、上記の方法にてヒステリシス特性を評価した。

次に、上記ゴム組成物をトレッドゴムとして用いてタイヤサイズ: 315/40Rのタイヤを作成し、ドライグリップ特性及びウェットグリップ特性を評価した。

それぞれの評価結果を第1表に示す。尚、評価は比較例1をコントロールとして指数で表した。

比較例1

(C) C₆留分とC₉留分を共重合して得られる共重合系石油樹脂に代えて、軟化剤としての性質を有するアロマティックオイル(富士興産(株)製「アロマックス#3」)を使用した以外は実施例1と同様にゴム組成物を調製した。

比較例2

(b) 共重合体及び(C) C₆留分とC₉留分を共重合して得

られる共重合系石油樹脂に代えて、軟化剤としての性質を有するアロマティックオイル（富士興産（株）製「アロマックス # 3」）を 80 質量部使用した以外は実施例 1 と同様にゴム組成物を調製した。比較例 1 をコントロールとして共重合体（b）と樹脂（C）の組み合わせの効果を確認した。評価結果を第 1 表に示す。

実施例 2 ～ 9

（C）成分として、第 1 表に記載する粘着性付与樹脂を使用した以外は、実施例 1 と同様にゴム組成物を調製した。評価結果を第 1 表に示す。尚、評価は比較例 1 をコントロールとして指数で表した。

実施例 10 ～ 15

（C）成分として、第 1 表に記載する液状ポリマーを使用した以外は、実施例 1 と同様にゴム組成物を調製した。評価結果を第 1 表に示す。尚、評価は比較例 1 をコントロールとして指数で表した。

第1表-1

		実施例1	比較例1	比較例2	実施例2	実施例3	実施例4
(A)成分	SBR ^{*1} (質量部)	100	100	100	100	100	100
(B)成分	水添SBR ^{*2} (質量部)	40	40	—	40	40	40
(C)成分	粘着付与性樹脂(質量部)	C ₅ /C ₉ 共重合樹脂 ^{*3}	40	—	—	—	—
		フェノール樹脂A ^{*4}	—	—	—	40	—
		フェノール樹脂B ^{*6}	—	—	—	—	40
		DCPD樹脂 ^{*6}	—	—	—	—	40
		C5系樹脂 ^{*7}	—	—	—	—	—
		C ₉ 系芳香族樹脂A ^{*8}	—	—	—	—	—
		C ₉ 系芳香族樹脂B ^{*9}	—	—	—	—	—
		クマロンインデン樹脂A ^{*10}	—	—	—	—	—
		クマロンインデン樹脂B ^{*11}	—	—	—	—	—
アロマオイル ^{*18} (質量部)		—	40	80	—	—	—
カーボンブラックA ^{*19} (質量部)		80	80	80	80	80	80
ステアリン酸(質量部)		2	2	2	2	2	2
亜鉛華(質量部)		3	3	3	3	3	3
老化防止剤 ^{*20} (質量部)		1	1	1	1	1	1
加硫促進剤A ^{*21} (質量部)		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
加硫促進剤B ^{*22} (質量部)		1	1	1	1	1	1
硫黄(質量部)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ヒステリシスロス		120	100	87	118	113	113
ドライグリップ特性		115	100	90	112	109	108
ウェットグリップ特性		109	100	98	106	105	104

第1表-2

第1表-2		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	
(A)成分	SBR* ¹ (質量部)	100	100	100	100	100	
(B)成分	水添SBR* ² (質量部)	40	40	40	40	40	
(C)成分	粘着付与性樹脂(質量部)	C ₅ /C ₉ 共重合樹脂* ³	—	—	—	—	—
		フェノール樹脂A* ⁴	—	—	—	—	—
		フェノール樹脂B* ⁵	—	—	—	—	—
		DCPD樹脂* ⁶	—	—	—	—	—
		C5系樹脂* ⁷	40	—	—	—	—
		C ₉ 系芳香族樹脂A* ⁸	—	40	—	—	—
		C ₉ 系芳香族樹脂B* ⁹	—	—	40	—	—
		クマロンインデン樹脂A* ¹⁰	—	—	—	40	—
クマロンインデン樹脂B* ¹¹	—	—	—	—	40		
アロマオイル* ¹⁸ (質量部)		—	—	—	—	—	
カーボンブラックA* ¹⁹ (質量部)		80	80	80	80	80	
ステアリン酸(質量部)		2	2	2	2	2	
亜鉛華(質量部)		3	3	3	3	3	
老化防止剤* ²⁰ (質量部)		1	1	1	1	1	
加硫促進剤A* ²¹ (質量部)		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
加硫促進剤B* ²² (質量部)		1	1	1	1	1	
硫黄(質量部)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
ヒステリシスロス		116	121	119	118	119	
ドライグリップ特性		111	114	113	113	114	
ウェットグリップ特性		106	111	109	105	107	

第1表-3

		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
(A)成分	SBR ^{*1} (質量部)	100	100	100	100	100	100
(B)成分	水添SBR ^{*2} (質量部)	40	40	40	40	40	40
(C)成分	液状ポリマー						
	ポリブタジエンA ^{*12}	40	—	—	—	—	—
	ポリブタジエンB ^{*13}	—	40	—	—	—	—
	ポリブタジエンC ^{*14}	—	—	40	—	—	—
	ポリイソプレン ^{*15}	—	—	—	40	—	—
	スチレン-イソプレン共重合体 ^{*16}	—	—	—	—	40	—
	スチレン-ブタジエン共重合体 ^{*17}	—	—	—	—	—	40
アロマオイル ^{*18} (質量部)		—	—	—	—	—	—
カーボンブラックA ^{*19} (質量部)		80	80	80	80	80	80
ステアリン酸(質量部)		2	2	2	2	2	2
亜鉛華(質量部)		3	3	3	3	3	3
老化防止剤 ^{*20} (質量部)		1	1	1	1	1	1
加硫促進剤A ^{*21} (質量部)		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
加硫促進剤B ^{*22} (質量部)		1	1	1	1	1	1
硫黄(質量部)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ヒステリシスロス		108	107	106	105	113	115
ドライグリップ特性		107	106	105	103	108	112
ウェットグリップ特性		103	103	102	102	104	109

*1 GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量 1.0×10^6 、結合スチレン量30質量%、ブタジエン部のビニル結合量50質量%であるスチレンブタジエン共重合体

*2 GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量 1.0×10^4 、結合スチレン量40質量%、ブタジエン部の二重結合が90%水添された液状の水添リキッドスチレン-ブタジエン共重合体

*3 Schill & Seilacher社製「ストラクトールTS30」

*4 BASF社製「コレシン」

*5 日立化成工業社製ノボラック型アルキルフェノール樹脂「ヒタノール1502」

*6 エクソンケミカル社製ジシクロペンタジエン系樹脂「エスコレッツ8180」

- * 7 三井化学 (株) 製「ハイレツツ T 5 0 0 X」
- * 8 三井化学 (株) 製「F T R 0 1 2 0」
- * 9 新日本石油化学 (株) 製「ネオポリマー 1 4 0」
- * 1 0 新日鉄化学 (株) 製「エスクロン V 1 2 0」
- * 1 1 大内新興化学工業 (株) 製「エスクロン L - 2 0」
- * 1 2 出光石油化学 (株) 製「R - 4 5 H T」
- * 1 3 日本曹達 (株) 製「G - 2 0 0 0」
- * 1 4 サートマー社製「R i c o n 1 5 3」
- * 1 5 (株) クラレ製「L I R - 5 0」
- * 1 6 (株) クラレ製「L I R - 3 1 0」
- * 1 7 サートマー社製「R i c o n 1 0 0」
- * 1 8 富士興産 (株) 製「アロマックス # 3」
- * 1 9 C T A B 吸着法による外部表面積 : $148 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、2
4 M 4 D B P 吸油量 : $102 \text{ ml} / 100 \text{ g}$
- * 2 0 N - 1, 3 ジメチルブチル-N' - フェニル-p - フェ
ニレンジアミン
- * 2 1 1, 3 - ジフェニルグアニジン
- * 2 2 ジベンゾチアジルジサルファイド

実施例 1 6

実施例 1 と同様のゴム組成物を調製し、ヒステリシスロス特性、ドライグリップ特性及びウェットグリップ特性の評価を、比較例 4 をコントロールとして指数表示した。その結果を第 2 表に示す。

実施例 1 7

実施例 2 と同様のゴム組成物を調製し、ヒステリシスロス特性、ドライグリップ特性及びウェットグリップ特性の評価を、比較例 5 をコントロールとして指数表示した。その結果を第 2 表に示す。

実施例 1 8

カーボンブラック A の代わりに、カーボンブラック B (CTA B 吸着法による外部表面積: $140 \text{ m}^2/\text{g}$ 、24M4DBP 吸油量: $95 \text{ ml}/100 \text{ g}$) を用いた以外は実施例 2 と同様にゴム組成物を調製し、ヒステリシスロス特性、ドライグリップ特性及びウェットグリップ特性の評価を、比較例 6 をコントロールとして指数表示した。その結果を第 2 表に示す。

実施例 1 9

実施例 7 と同様のゴム組成物を調製し、ヒステリシスロス特性、ドライグリップ特性及びウェットグリップ特性の評価を、比較例 7 をコントロールとして指数表示した。その結果を第 2 表に示す。

実施例 2 0

実施例 8 と同様のゴム組成物を調製し、ヒステリシスロス特性、ドライグリップ特性及びウェットグリップ特性の評価を、比較例 8 をコントロールとして指数表示した。その結果を第 2 表に示す。

実施例 2 1

実施例 1 1 と同様のゴム組成物を調製し、ヒステリシスロス特性、ドライグリップ特性及びウェットグリップ特性の評価を、比較例 9 をコントロールとして指数表示した。その結果を第 2 表に示す。

実施例 2 3

カーボンブラック A の代わりに、カーボンブラック B を用いた以外は実施例 1 2 と同様にゴム組成物を調製し、ヒステリシスロス特性、ドライグリップ特性及びウェットグリップ特性の評価を、比較例 1 1 をコントロールとして指数表示した。その結果を第 2 表に示す。

実施例 2 4

実施例 1 5 と同様のゴム組成物を調製し、ヒステリシスロス特性、ドライグリップ特性及びウェットグリップ特性の評価を、比較例 1 2 をコントロールとして指数表示した。その結果を第 2 表に示す。

比較例 3

比較例 2 と同様な配合を調整し、後述の比較例 4 をコントロールとして共重合体 (b) と樹脂 (C) のくみあわせの効果を確認した。

評価結果を第 2 表に示す。

比較例 4 ～ 1 2

実施例 1 6 ～ 2 4 において、共重合体 (b) に代えて、軟化剤としての性質を有するアロマティックオイル (富士興産 (株) 製「アロマックス # 3」) を使用した以外は、それぞれ実施例 1 6 ～ 2 4 と同様にゴム組成物を調製した。ヒステリシスロス特性、ドライグリップ性、ウェットグリップ性の評価結果を第 2 表に示す。

第2表-2

		比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	
(A)成分	SBR ^{*1} (質量部)	100	100	100	100	100	100	
(B)成分	水添SBR ^{*2} (質量部)	—	—	—	—	—	—	
(C)成分	粘着付与性樹脂(質量部)	C ₅ /C ₉ 共重合樹脂 ^{*3}	—	40	—	—	—	
		フェノール樹脂A ^{*4}	—	—	40	40	—	—
		C ₉ 系芳香族樹脂B ^{*9}	—	—	—	—	40	—
		クマロンインデン樹脂A ^{*10}	—	—	—	—	—	40
アロマオイル ^{*18} (質量部)		80	40	40	40	40	40	
カーボンブラックA ^{*19} (質量部)		80	80	80	—	80	80	
カーボンブラックB ^{*23} (質量部)		—	—	—	80	—	—	
ステアリン酸(質量部)		2	2	2	2	2	2	
亜鉛華(質量部)		3	3	3	3	3	3	
老化防止剤 ^{*20} (質量部)		1	1	1	1	1	1	
加硫促進剤A ^{*21} (質量部)		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
加硫促進剤B ^{*22} (質量部)		1	1	1	1	1	1	
硫黄(質量部)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
ヒステリシスロス		86	100	100	100	100	100	
ドライグリップ特性		89	100	100	100	100	100	
ウェットグリップ特性		95	100	100	100	100	100	

第2表-1

		実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	
(A)成分	SBR ^{*1} (質量部)	100	100	100	100	100	
(B)成分	水添SBR ^{*2} (質量部)	40	40	40	40	40	
(C)成分	粘着付与性樹脂(質量部)	C ₅ /C ₉ 共重合樹脂 ^{*3}	40	—	—	—	—
		フェノール樹脂A ^{*4}	—	40	40	—	—
		C ₉ 系芳香族樹脂B ^{*9}	—	—	—	40	—
		クマロンインデン樹脂A ^{*10}	—	—	—	—	40
アロマオイル ^{*18} (質量部)		—	—	—	—	—	
カーボンブラックA ^{*19} (質量部)		80	80	—	80	80	
カーボンブラックB ^{*23} (質量部)		—	—	80	—	—	
ステアリン酸(質量部)		2	2	2	2	2	
亜鉛華(質量部)		3	3	3	3	3	
老化防止剤 ^{*20} (質量部)		1	1	1	1	1	
加硫促進剤A ^{*21} (質量部)		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
加硫促進剤B ^{*22} (質量部)		1	1	1	1	1	
硫黄(質量部)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
ヒステリシスロス		119	116	115	113	112	
ドライグリップ特性		114	113	113	110	110	
ウェットグリップ特性		106	105	105	104	105	

第2表-3

		実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
(A)成分	SBR ^{*1} (質量部)	100	100	100	100
(B)成分	水添SBR ^{*2} (質量部)	40	40	40	40
(C)成分	液状ポリマー	ポリブタジエンB ^{*13}	-	-	-
		ポリブタジエンC ^{*14}	40	40	-
		スチレン-ブタジエン共重合体 ^{*17}	-	-	40
	アロマオイル ^{*18} (質量部)	-	-	-	-
	カーボンブラックA ^{*19} (質量部)	80	80	-	80
	カーボンブラックB ^{*23} (質量部)	-	-	80	-
	ステアリン酸(質量部)	2	2	2	2
	亜鉛華(質量部)	3	3	3	3
	老化防止剤 ^{*20} (質量部)	1	1	1	1
	加硫促進剤A ^{*21} (質量部)	0.4	0.4	0.4	0.4
	加硫促進剤B ^{*22} (質量部)	1	1	1	1
	硫黄(質量部)	1.5	1.5	1.5	1.5
	ヒステリシスロス	115	116	115	118
	ドライグリップ特性	112	113	113	115
	ウェットグリップ特性	108	109	108	110

第2表-4

		比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
(A)成分	SBR ^{*1} (質量部)	100	100	100	100
(B)成分	水添SBR ^{*2} (質量部)	-	-	-	-
(C)成分	液状ポリマー	ポリブタジエンB ^{*13}	-	-	-
		ポリブタジエンC ^{*14}	40	40	-
		スチレン-ブタジエン共重合体 ^{*17}	-	-	40
	アロマオイル ^{*18} (質量部)	40	40	40	40
	カーボンブラックA ^{*19} (質量部)	80	80	-	80
	カーボンブラックB ^{*23} (質量部)	-	-	80	-
	ステアリン酸(質量部)	2	2	2	2
	亜鉛華(質量部)	3	3	3	3
	老化防止剤 ^{*20} (質量部)	1	1	1	1
	加硫促進剤A ^{*21} (質量部)	0.4	0.4	0.4	0.4
	加硫促進剤B ^{*22} (質量部)	1	1	1	1
	硫黄(質量部)	1.5	1.5	1.5	1.5
	ヒステリシスロス	100	100	100	100
	ドライグリップ特性	100	100	100	100
	ウェットグリップ特性	100	100	100	100

* 2 3 C T A B 吸着法による外部表面積 : 1 4 0 m² / g 、 2
 4 M 4 D B P 吸油量 : 9 5 m l / 1 0 0 g

第1表及び第2表の結果から、(A)成分のスチレン-ブタジエン共重合体、(B)成分の水添スチレン-ブタジエン共重合体及び樹脂及び液状ポリマーから選ばれる少なくとも1種の(C)成分の3成分を揃って配合することによって、ヒステリシスロス、ドライグリップ特性及びウェットグリップ特性等の性能に対する相乗効果があることがわかる。

実施例25～32および比較例13

実施例1同様スチレンブタジエンゴム(a)として、GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量 1.0×10^6 、結合スチレン量30質量%、ブタジエン部のビニル結合量50%であるスチレンブタジエン共重合体、水添共重合体(b)として、GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量 1.0×10^4 、結合スチレン量40質量%、ブタジエン部の二重結合が90%水添された液状の水添リキッドスチレン-ブタジエン共重合体を用い、第3表の配合1に従ってゴム配合、混練りを行ない、第4表に示す各種樹脂を配合したゴム組成物を得た。この際、練りゴムとロールとの密着性を観察し、工場作業性を評価した。

第3表

混練り工程	配合内容	配合1	配合2
第一ステージ	SBR#1500	—	100
	スチレンブタジエン共重合体ゴム(a)	100	—
	水添スチレンブタジエン共重合体(b)	80	—
	アロマティックオイル	—	80
	SAFカーボンブラック	80	80
	亜鉛華	1.5	1.5
	ステアリン酸	2	2
	老化防止剤6C*20	1.5	1.5
	パラフィンワックス	1.5	1.5
	樹脂(第4表、第7表、第8表に記載)	40	40
第二ステージ	亜鉛華	1.5	1.5
	加硫促進剤DM*22	1.5	1.5
	加硫促進剤CZ*24	2.5	2.5
	硫黄	1.5	1.5

* 2 4 : N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェン
アミド

次に、上記ゴム組成物をトレッドゴムとして用いて、タイヤサイズ：315/40R18のタイヤを作製し、グリップ特性を評価した。これらの結果を第4表に示す。グリップ特性の評価については比較例13をコントロールとして指数で表した。

第4表-1

	比較例13	実施例25	実施例26	実施例27
石油樹種 (質量部)	—	40	40	40
アロマオイル (質量部)	40	—	—	—
石油樹脂類	—	A* ²⁵	B* ²⁵	C* ²⁵
軟化点℃	—	145	110	128
原料モノマー	—	C ₉	C ₉ (α-メチルstyレン)	C ₉
変性剤	—	—	—	DCPD
グリップ特性	100	115	116	118
工場作業性	○	○	○	○

第4表-2

	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32
石油樹種 (質量部)	40	40	10	80	150
アロマオイル (質量部)	—	—	—	—	—
石油樹脂類	D* ²⁷	E* ²⁸	C	C	C
軟化点℃	125	165	128	128	128
原料モノマー	C ₉	C ₉	C ₉	C ₉	C ₉
変性剤	フェノール	マレイン酸	DCPD	DCPD	DCPD
グリップ特性	118	109	114	122	125
工場作業性	○~△	○	○	○	△

* 2 5 B CRAY VALLEY社製「W110」

* 2 6 C 新日本石油化学 (株) 製「ネオポリマー130S」

* 2 7 D 新日本石油化学 (株) 製「ネオポリマーE-13

0」

* 28 E 新日本石油化学（株）製「ネオポリマー160」

表4の結果から、C₉系石油樹脂を変性することによって、グリップ特性及び工場作業性が改良され、特にジシクロペンタジエン変性C₉系石油樹脂を用いた実施例27では一段と優れている傾向が認められる。

製造例1〔スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（a-1）の合成〕

十分に窒素置換した攪拌翼付きの5リットルオートクレープに、シクロヘキサン3000g、テトラヒドロフラン（THF）12g、1,3-ブタジエン200gおよびスチレン100g導入し、オートクレープ内の温度を21℃に調整した。次に、n-ブチルリチウム0.10g加えて昇温条件下で60分間重合し、モノマーの転化率が99%であることを確認した。その後、老化防止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを3.5g加えた。分析値を第5表に示す。

製造例2～8〔スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（a-2）～（a-8）の合成〕

製造例1において、モノマーの仕込み比、触媒量等を変えたこと以外は、製造例1と同様にして合成した。分析値を第5表に示す。

第5表-1

製造例	1	2	3	4
スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（a）	a-1	a-2	a-3	a-4
結合スチレン量（質量%）	33	5	33	20
ビニル結合量（%）	40	40	40	60
重量平均分子量（×10 ⁴ ）	70	70	31	105

第5表-2

製造例	5	6	7	8
スチレン-ブタジエン共重合体 (a)	a-5	a-6	a-7	a-8
結合スチレン量 (質量%)	33	41	32	33
ビニル結合量 (%)	80	35	41	30
重量平均分子量 ($\times 10^4$)	71	65	150	72

製造例9 [水添スチレン-ブタジエン共重合体 (b-1) の合成]

十分に窒素置換した攪拌翼付きの5リットルオートクレーブに、シクロヘキサノール3000g、テトラヒドロフラン (THF) 12g、1,3-ブタジエン150gおよびスチレン150gを導入し、オートクレーブ内の温度を21℃に調整した。次に、n-ブチルリチウム1.50gを加えて昇温条件下で60分間重合し、モノマーの転化率が99%であることを確認したのちトリブチルシリルクロライド4.68gを加え重合を停止した後、予め別容器で調製したナフテン酸ニッケル：トリエチルアルミニウム：ブタジエン＝1：3：3 (モル比) の触媒液を共重合体中のブタジエン部1000モルに対しニッケル1モルとなるよう仕込んだ。その後、反応系内に水素圧力30atmで水素を導入し、80℃で反応させた。水素添加率は四塩化炭素を溶媒として用い、15質量%の濃度で測定した100MHzのプロトンNMRの不飽和結合部のスペクトルの減少から算出した。分析値を第6表に示す。

製造例10～15 [水添スチレン-ブタジエン共重合体 (b-2) ～ (b-7) の合成]

製造例9において、モノマーの仕込み比、触媒量、水素圧力などを変えたこと以外は、製造例9と同様にして合成した。分析値を第6表に示す。

第6表-1

製造例	9	10	11	12
水添共重合体 (b)	b-1	b-2	b-3	b-4
結合スチレン量 (質量%)	50	48	50	22
重量平均分子量 ($\times 10^4$)	1.5	1.6	0.3	1.5
水素炭化率 (%)	85	40	70	83

第6表-2

製造例	13	14	15
水添共重合体 (b)	b-5	b-6	b-7
結合スチレン量 (質量%)	33	50	48
重量平均分子量 ($\times 10^4$)	1.5	1.6	1.6
水素炭化率 (%)	0	65	90

ゴム成分として製造例1～8のスチレン-ブタジエン共重合体ゴム (a) を用いるとともに、製造例9～15による水添スチレン-ブタジエン共重合体 (b) を配合して、前記第3表の配合1に従ってゴム配合、混練りを行ないゴム組成物を得た。なお、この実施例で用いた樹脂としては全て種類Cを用いた。このゴム組成物の工場作業性評価及びこれをトレッドに用いたタイヤサイズ：315/40R18のグリップ特性の評価を上記と同様にして行なった。結果を第7表に示す。

グリップ特性の評価については比較例14をコントロールとして指数で表した。

第7表-1

	実施例 33	実施例 34	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38
石油樹脂 (質量部)	40	40	40	40	40	40
石油樹脂種類*20	C	C	C	C	C	C
スチレンブタジエン共重合体ゴム (a)	a-1	a-4	a-7	a-8	a-1	a-1
水添スチレンブタジエン共重合体 (b)	b-1	b-1	b-1	b-1	b-6	b-7
グリップ特性	115	113	112	110	110	113
工場作業性	O~Δ	O~Δ	O~Δ	O~Δ	O~Δ	O~Δ

第7表-2

	比較例 14	比較例 15	比較例 16	比較例 17	比較例 18	比較例 19	比較例 20	比較例 21	比較例 22
石油樹脂 (質量部)	—	40	40	40	40	40	40	40	40
アロマトイル (質量部)	40	—	—	—	—	—	—	—	—
石油樹脂種類*20	—	C	C	C	C	C	C	C	C
スチレンブタジエン共重合体ゴム (a)	a-1	a-2	a-3	a-1	a-1	a-1	a-5	a-6	a-1
水添スチレンブタジエン共重合体 (b)	b-1	b-1	b-1	b-2	b-4	b-5	b-1	b-1	b-3
グリップ特性	100	95	103	105	101	104	106	105	103
工場作業性	O~Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ

第7表の結果から、各実施例は、比較例と比べて、グリップ性と工場作業性のいずれも優れていることが分かる。特に、ゴム成分として、重量平均分子量が $7.0 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^6$ 、結合スチレン量が10～50質量%、ブタジエン部のビニル結合量が20～70%であるスチレン-ブタジエン共重合体ゴム(a)を用いるとともに、水添スチレン-ブタジエン共重合体(b)の性状を満足するb-1、b-6、b-7を用いた実施例33、34、35、36、37及び38では一段と優れる傾向が認められる。

比較例23

ゴム成分として乳化重合SBR#1500を用いるとともに、(C)成分としてフェノール樹脂用い、前記第3表の配合2に従ってゴム配合、混練りを行ないゴム組成物を得た。

実施例39～44及び比較例24～31

ゴム成分として製造例1～8のスチレン-ブタジエン共重合体ゴム(a)を用いるとともに、製造例9～15による水添スチレン-ブタジエン共重合体(b)を配合して、前記第3表の配合1に従ってゴム配合、混練りを行ないゴム組成物を得た。なお、この実施例で用いた樹脂としては全てテルペンフェノール樹脂を用いた。

このゴム組成物の工場作業性評価およびこれをトレッドに用いたタイヤサイズ：315/40R18のグリップ特性の評価を上記と同様に行なった。

グリップ特性の評価については比較例23をコントロールとして指数で表した。評価結果を第8表に示す。

第8表-1

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
テルペンフェノール樹脂 (質量部) *29	39	40	41	42	43	44
スチレンブタジエン共重合体ゴム (a)	40	40	40	40	40	40
水添スチレンブタジエン共重合体 (b)	a-1	a-4	a-7	a-8	a-1	a-1
グリップ特性	b-1	b-1	b-1	b-1	b-6	b-7
工場作業性	125	123	122	122	122	125
	O~Δ	O~Δ	O~Δ	O~Δ	O~Δ	O~Δ

第8表-2

	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
テルペンフェノール樹脂 (質量部) *29	23	24	25	26	27	28	29	30	31
フェノール樹脂 (質量部) *4	—	40	40	40	40	40	40	40	40
スチレンブタジエン共重合体ゴム (a)	40	—	—	—	—	—	—	—	—
水添スチレンブタジエン共重合体 (b)	—	a-2	a-3	a-1	a-1	a-1	a-5	a-6	a-1
グリップ特性	—	b-1	b-1	b-2	b-4	b-5	b-1	b-1	b-3
工場作業性	100	101	102	106	101	106	108	106	102
	Δ~x	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ

* 29 テルペンフェノール樹脂、ヤスハラケミカル社製「YSポリスター S145」

第8表の結果から、第7表の結果同様、各実施例は、比較例と比べて、グリップ性と工場作業性のいずれも優れていることが分かる。特に、ゴム成分として、重量平均分子量が $7.0 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^6$ 、結合スチレン量が10～50質量%、ブタジエン部のビニル結合量が20～70%であるスチレン-ブタジエン共重合体ゴム(a)を用いるとともに、水添スチレン-ブタジエン共重合体(b)の性状を満足するb-1、b-6、b-7を用いた実施例39、40、41、42、43及び44では一段と優れる傾向が認められる

産業上の利用の可能性

本発明のゴム組成物は、温度依存性を小さくし、タイヤに用いた際にトレッド表面温度が低い時にも良好なグリップ性能を発揮すると共に、水添スチレン-ブタジエン共重合と特に変性C₉系石油樹脂及びテルペンフェノール樹脂を(C)成分としてもちいることで更に、グリップ性能と工場作業性を同時に改良することができる。

請求の範囲

1. (A) ゲル浸透クロマトグラフィーにより得られた、ポリスチレン換算の重量平均分子量が $4.0 \times 10^5 \sim 3.0 \times 10^6$ であり、結合スチレン量 $S_t(a)$ が 10～50 質量%、ブタジエン部のビニル結合量が 20～70% であるスチレン-ブタジエン共重合体 (a) 100 質量部、(B) ゲル浸透クロマトグラフィーにより得られた、ポリスチレン換算の重量平均分子量が $5.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^5$ であり、結合スチレン量 $S_t(b)$ が 25～70 質量% であるとともに、下記式 (I) を満たす関係にあり、かつブタジエン部の二重結合のうち 60% 以上が水素添加された水添スチレン-ブタジエン共重合体 (b) 10～200 質量部、および (C) ゴム組成物への粘着付与性を有する樹脂及び重量平均分子量が 1,000～50,000 の液状ポリマーから選ばれる少なくとも 1 種とを配合してなることを特徴とするタイヤ用ゴム組成物。

$$S_t(b) \geq S_t(a) + 10 \quad \dots \quad (I)$$

2. (B) 成分の結合スチレン量 $S_t(b)$ が 30～60 質量% であることを特徴とする請求項 1 記載のタイヤ用ゴム組成物。

3. (B) 成分のブタジエン部の二重結合のうち 80% 以上が水素添加されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

4. (B) 成分の配合量が (A) 成分 100 質量部に対して、

20～100質量部であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物。

5. 前記式(I)が下記式であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物。

$$St(b) \geq St(a) + 15 \quad \dots \quad (I)$$

6. 前記(C)成分が合成樹脂及び／又は天然樹脂であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物。

7. 前記合成樹脂が石油系樹脂、フェノール系樹脂、石炭系樹脂及びキシレン系樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項6記載のタイヤ用ゴム組成物。

8. 前記石油系樹脂が、不飽和脂環式化合物、水酸基を有する化合物、不飽和カルボン酸化合物のいずれかで変性した石油樹脂である請求項7記載のタイヤ用ゴム組成物。

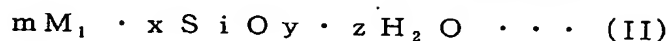
9. 前記石油系樹脂が、不飽和脂環式化合物で変性したC₉系石油樹脂であることを特徴とする請求項8記載のタイヤ用ゴム組成物。

10. 前記不飽和脂環式化合物が、ジシクロペンタジエンであることを特徴とする請求項9記載のタイヤ用ゴム組成物。

11. 前記石油系樹脂が、水酸基を有する化合物で変性したC₉系石油樹脂であることを特徴とする請求項8記載のタイヤ用ゴム組成物。

12. 前記水酸基を有する化合物が、フェノール系化合物であることを特徴とする請求項1記載のタイヤ用ゴム組成物。
13. 前記石油樹脂が、不飽和カルボン酸化合物で変性したC₉系石油樹脂であることを特徴とする請求項8記載のタイヤ用ゴム組成物。
14. 前記不飽和カルボン酸化合物が、マレイン酸であることを特徴とする請求項13記載のタイヤ用ゴム組成物。
15. 前記天然樹脂がテルペン系樹脂であることを特徴とする請求項6記載のタイヤ用ゴム組成物。
16. 前記テルペン系樹脂がテルペンフェノール樹脂であることを特徴とする請求項15記載のタイヤ用ゴム組成物。
17. 前記合成樹脂及び／又は天然樹脂の軟化点が200℃以下であることを特徴とする請求項6～16のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物。
18. ゴム成分100質量部に対し、前記(C)成分を10～150質量部配合したことを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物。
19. さらに充填剤を配合したことを特徴とする請求項1～18のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物。

20. 前記充填剤が、カーボンブラック、シリカ及び下記式(II)で表される無機化合物から選ばれる少なくとも1種である請求項19記載のタイヤ用ゴム組成物。



(式(II)中、 M_1 は、Al、Mg、Ti、Ca、Zrから選ばれる少なくとも一つの金属、金属酸化物又は金属水酸化物、及びそれらの水和物、又はこれらの金属の炭酸塩であり、 m 、 x 、 y 及び z は、それぞれ1～5の整数、0～10の整数、2～5の整数、及び0～10の整数である。)

21. 請求項1～20のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物を用いたことを特徴とするタイヤ。